

学校编码: 10384
学号: 20520101151549

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

配位聚合物中金属离子配位环境
和配体及客体分子结构环境的微调

Fine Tuning of the Coordination Environments of Metal
Ions and the Structural Environments of Ligands and Guest
Molecules in Coordination Polymers

邓喜玲

指导教师姓名: 杨士尧 副教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 7 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

**Fine Tuning of the Coordination Environments of Metal
Ions and the Structural Environments of Ligands and Guest
Molecules in Coordination Polymers**

A Thesis Submitted to the Graduates School in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of
Master of Science

By
Xi-Ling Deng

Directed by
Associate Prof. Shi-Yao Yang

Department of Chemistry
Xiamen University

June, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

本文中有关化合物的缩写符号和所用配体的结构图	I
中文摘要	II
英文摘要	IV
第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 晶体工程的简介	1
1.3 晶体工程中对配位聚合物结构的调控	2
1.3.1 金属离子调控	2
1.3.2 配体调控	3
1.3.3 温度调控	4
1.3.4 溶剂调控	5
1.3.5 反应体系的 pH 值和各个反应物的比例调控	6
1.4 晶体工程的应用	7
1.4.1 催化反应	7
1.4.2 光电磁效应	7
1.4.3 药物缓释	8
1.4.4 吸附与分离	8
1.5 本文选题依据、研究内容及目标	8
第二章 配位聚合物中金属离子配位环境的微调	9
2.1 前言	9
2.2 实验部分	9
2.2.1 试剂和物理测试	9
2.2.2 X-射线单晶结构分析	10
2.2.3 合成与物相表征	13
2.3 结果与讨论	19
2.3.1 晶体结构分析	19

2.3.2 磁性分析	29
2.3.3 热重分析	36
2.3.4 实验讨论	40
2.4 本章小结	40
第三章 配位聚合物中配体及客体分子结构环境的微调	42
3.1 前言	42
3.2 实验部分	42
3.2.1 试剂和物理测试	42
3.2.2 X-射线单晶结构分析	43
3.2.3 合成与物相表征	44
3.3 结果与讨论	44
3.3.1 晶体结构分析	44
3.3.2 固相光加成过程	45
3.4 本章小结	48
第四章 全文工作总结与展望	49
参考文献	51
附录 I 配位聚合物的部分键长 (Å) 和键角 (°)	60
附录 II 氢键表	68
附录 III 硕士期间发表论文	70
致 谢	71

Table of Contents

List of Abbreviations and Structures	I
Abstract in Chinese	II
Abstract in English	IV
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 The Introduction of Crystal Engineering	1
1.3 The Structural Regulations over Coordination Polymers in Crystal Engineering	2
1.3.1 Metallic Ion Regulation	2
1.3.2 Ligand Control	3
1.3.3 Temperature Control	4
1.3.4 Solvent Control	5
1.3.5 The <i>pH</i> Value of the Reaction System and the Proportion of Reactants Control	6
1.4 The Application of Crystal Engineering	7
1.4.1 Catalytic Reaction	7
1.4.2 Photo-electromagnetic Effect	7
1.4.3 Drug Sustained Release	8
1.4.4 Absorption and Separation	8
1.5 The Bases, Contents, Targets of the Thesis	8
Chapter 2 Fine Tuning of the Coordination Environments of Metal Ions in Coordination Polymers	9
2.1 Preface	9
2.2 Experimental Section	9
2.2.1 Reagents and Physical Measurements	9

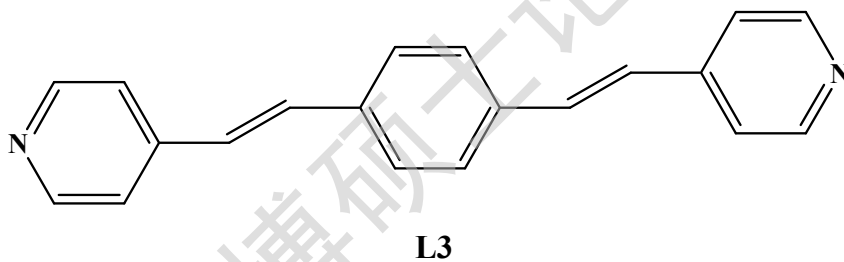
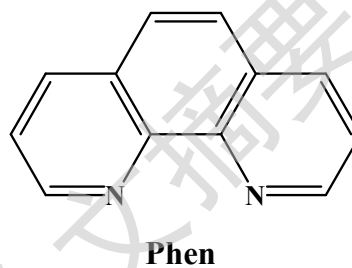
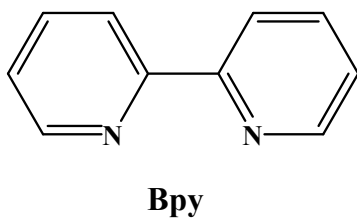
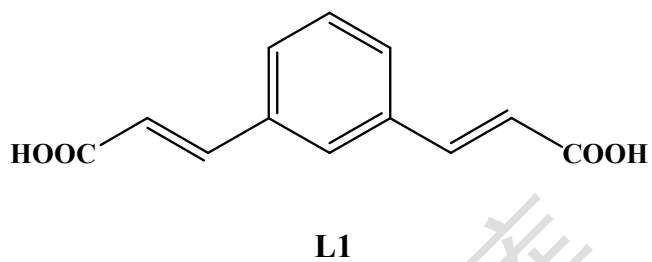
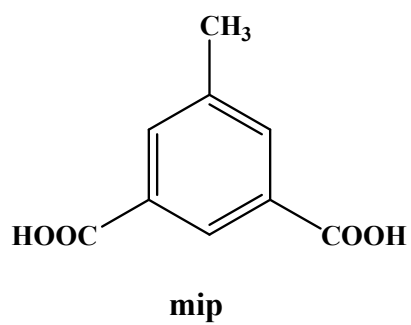
2.2.2 X-Ray Crystallographic Analyses	10
2.2.3 Syntheses and Phase Characterizations	13
2.3 Results and Discussions	19
2.3.1 Analyses of the Crystal Structures	19
2.3.2 Magnetic Properties Analyses	29
2.3.3 Thermogravimetry Analyses	36
2.3.4 Experimental Discussions	40
2.4 Brief Summary	40
Chapter 3 Fine Tuning of the Structural Environments of Ligands and Guest Molecules in Coordination Polymers	42
3.1 Introduction	42
3.2 Experimental Section	42
3.2.1 Reagents and Measurements	42
3.2.2 X-Ray Crystallographic Analysis	43
3.2.3 Synthesis and Phase Characterization	44
3.3 Results and Discussions	44
3.3.1 Analysis of the Crystal Structure	44
3.3.2 The Process of the Solid-phase Photoaddition Reaction	45
3.4 Brief Summary	48
Chapter 4 Conclusions and Prospects	49
References	51
Appendix I	60
Appendix II	68
Appendix III	70
Acknowledgements	71

本文中有关化合物的缩写符号和所用配体的结构图

本文中有关化合物的缩写符号：

缩写符号	英文名称 / 分子式 (中文名称)
H ₂ mip	5-methyl-isophthalic acid (5-甲基间苯二甲酸)
2,2'-bpy / bpy	2,2'-bipyridine (2, 2'-联吡啶)
phen	1,10-phenanthroline (1, 10-菲咯啉)
L1	<i>m</i> -phenylenediacrylic acid (间苯二丙烯酸)
L3	1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzene (1, 4-二[2-(4-吡啶基)乙烯基]苯)
mipMnBpy	{[Mn ₆ (mip) ₆ (bpy) ₄]·3.5H ₂ O} _n
mipFePhen	[Fe(phen) ₃]·(H _{0.5} mip)·(H _{1.5} mip)·(H ₂ mip)·4.5H ₂ O
mipCoBpy	{[Co ₃ (mip) ₃ (bpy) ₂]·2H ₂ O} _n
mipCoPhen	[Co(mip)(phen)(H ₂ O)] _n
mipNiBpy	{[Ni(mip)(bpy)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n
mipNiPhen	{[Ni ₃ (mip) ₃ (phen) ₂]·3.8H ₂ O} _n
mipCuBpy1	[Cu ₃ (mip) ₂ (Hmip) ₂ (bpy) ₂] _n
mipCuBpy2	[Cu ₃ (mip) ₂ (OH) ₂ (bpy) ₂] _n
mipCuPhen1	[Cu ₃ (mip) ₂ (Hmip) ₂ (phen) ₂] _n
mipCuPhen2	[Cu(Hmip) ₂ (phen)]
mipZnBpy	[Zn ₂ (mip) ₂ (bpy) ₂ (H ₂ O)] _n
mipZnPhen	[Zn ₄ (mip) ₄ (phen) ₄] _n
L1MnL3	{[Mn(L1)(L3)]·L3} _n

本文中所用配体的结构图：



摘要

本论文分两部分。第一部分采用 5-甲基间苯二甲酸作为桥联配体, 2, 2'-联吡啶、1, 10-菲啰啉作为辅助配体, 分别与第一过渡系金属离子 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的氯化盐在水热条件下进行合成, 得到 12 个配位化合物, 并对其晶体结构和相关性质进行了分析测试。结果表明, 在组装过程中桥联配体采用位阻较小的配体 5-甲基间苯二甲酸 (与 5-叔丁基间苯二甲酸相比), 不同金属离子半径的第一过渡系金属离子可以形成多核的金属离子中心和较高维数结构的配位聚合物。有机桥联配体上的取代基的选择可以作为调节配位聚合物结构和性质的调节器。

第二部分采用间苯二丙烯酸作为桥联配体, L3 作为辅助配体, 与第一过渡系金属离子 Mn^{2+} 离子的氯化盐通过水热条件合成, 得到 1 个配位聚合物, 并对其晶体结构进行了分析测试, 另外利用特定波长的紫外光照射样品。结果表明, 在配位聚合物内部发生了固相 [2+2] 环加成反应, 配体和客体分子上的不饱和碳碳双键均发生了聚合反应, 形成了新的共价键。通过选择合适的饱和的有机配体并且对配体或者客体分子结构做改变, 可以作为调节配位聚合物的结构和性质的另外一个调节器。

关键词: 晶体工程 水热合成 晶体结构 磁性 光加成

Abstract

The research contains two parts. In part one, twelve coordination compounds of the first row metal ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with mixed organic ligands 5-methylisophthalic acid, 2,2'-bipyridine or phenanthroline, have been hydrothermally synthesised, and the structures and properties of the compounds have been characterized. The magnetic properties of the Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} compounds have been investigated. Structure analysis shows that the assemblies with a bridging ligand possessing a smaller methyl group (compared to the *tert*-butyl group) afford coordination compounds containing multinuclear metal centres and structures of higher dimension. The result shows that the structures and properties of metal–organic materials can be finely tuned by the substituent on the organic bridging ligands.

In part two, A coordination polymer consisting of *m*-phenylenediacrylic acid, 1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzene and the first row metal ion Mn^{2+} has been synthesised and characterized and we use specific wavelengths of UV light to illuminate the compound. The results showed that solid-phase [2+2] cycloaddition happened in the coordination polymers. The unsaturated carbon-carbon double bond of the ligand and guest molecule is polymerized and new covalent bonds are formed. The result shows that the structures and properties of metal–organic materials can also be finely tuned by using unsaturated organic ligand and changing the structure of the ligand or guest molecule.

Key Words: Crystal Engineering; Hydrothermal Synthesis; Crystal Structure; Magnetic Properties; Photoaddition

第一章 绪论

1.1 前言

晶体工程是分子工程学的一个重要组成部分,它涉及分子或化学基团在晶体中的行为、晶体的设计及结构与性能的控制,晶体结构预测是实现从分子到材料的一条重要途径。结构化学家及晶体学家多年来致力于晶体工程是为了更好地了解分子间相互作用,以便设计新颖的材料及固相反应。

晶体工程最早是由 G. M. J. Schmidt 在六十年代提出的,它最早起源于光化学及反应的设计。Schmidt 研究的固相中的光加成反应是最早尝试按照一定的目标理性设计晶体,这个目标是在化学反应中按照一定的距离和合适的方向排列分子^[1]。伴随着超分子化学的出现,晶体工程已成为一个蓬勃发展的研究领域,横跨几乎所有传统的分学科障碍的化学(有机,无机,配位化学等)。近些年来,很多综述文献也对晶体工程的进展及研究所涉及的领域做了很多报道^[2-9]。从中可以看到晶体工程的研究内容主要分为四个方面:分子间的相互作用,晶体合成策略,金属有机晶体工程以及晶体结构的预测。其中金属有机晶体工程由于其特殊的结构和性质,已被广泛研究。

1.2 晶体工程的简介

关于晶体工程的定义,不同的研究者给予其不同的定义。Desiraju 把它定义为“晶体堆积过程中分子间的相互作用力并利用这种相互作用设计具有特定物理和化学特性的新固相”^[10]。Whitesides 则给它下了一个物理有机化学的定义“分子和晶体结构相关的一类化合物的研究”^[11-12]。

晶体工程的目的是沿着分子识别指引的途径进行超分子的自组装,使分子组分间的功能得到多方面配合,优化分子间不同强度的、定向的和与距离有关的各种相互作用。晶体工程的特点是: I. 晶体工程是研究晶态超分子的科学; II. 分子间相互作用可以直接用 X 射线晶体学进行研究,结论明确可靠; III. 设计方案既包括晶体中分子在空间的排列,也能将分子间强的和弱的相互作用独立地或结

合起来进行考虑；IV. 设计涉及的对象既包括单组分也包括多组分物种；V. 在主宾络合物型的超分子中，主体孔穴可由几个相同的分子或几种不同的分子组成。^[13]

1.3 晶体工程中对配位聚合物结构的调控

从晶体工程的定义中可以看出，晶体工程的一个重要任务就是合成具有特定性质的新的固相，因此就要设计和合成特定结构的配位聚合物。设计和合成配位聚合物最主要的问题就是如何通过控制反应条件来组装出具有预期功能和网络结构的配位聚合物。在预先知道金属离子的配位环境下，通过配体的选择，就可以设计出一维、二维、三维结构的配位聚合物。了解和研究影响合成过程中的因素十分重要，除了金属离子和配体的选择会影响配位聚合物的结构，配位聚合物组装过程的其他影响因素也很多，例如温度、溶剂、反应体系的 pH 值和各个反应物的比例等，这些因素都会直接影响配位聚合物的结构。总的来说，配位聚合物的空间结构是这些因素相互作用的结果。

1.3.1 金属离子调控

元素周期表中不同位置的金属元素具有其特定的性能，相应的金属离子也具有自身的独特性质，不同的金属离子具有不同的配位数和配位结构。中心金属离子的电荷越高，则吸引配体的数目越多；中心金属离子的半径越大，其周围可容纳的配体数越多，即配位数越大^[14]。金属离子在构筑配位聚合物中充当连接配体的节点，配体通过配位原子连接节点，根据节点配位几何模式的不同，可以构筑不同的网络结构。如钴常为八面体配位构型，锌的配位构型比较灵活，可以是四配位的四面体构型，六配位的八面体构型也可以是五配位的三角双锥构型等等。

近几年，除过渡金属离子外，稀土金属离子尤其是镧系金属离子开始被使用，它们的配位数较高，可以达到七、八或九配位，可以形成具有更高维数结构的配位聚合物。稀土离子是一种较硬的酸，易和较硬的配位点（如氧原子）配位，同时趋向于较高的配位数，易形成五角双锥、十二面体、六角双锥或三帽三棱柱等配位几何模式^[15]。

1.3.2 配体调控

配体是指给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子^[16]，氮、氧、硫、磷和卤素等原子有较强的给电子能力，在配位聚合物中常被用作有机配体的配位点，如羧酸类配体、吡啶类配体常用于合成配位聚合物。含有不同类型配位原子的配体，不但可以利用它们和金属离子配位能力的不同，采用不同的配位模式，组装出各种各样的拓扑结构，而且有利于与不同的金属离子组装成新颖的异金属配位聚合物。

在羧酸类配体中，羧基易去质子而带一负电荷，并且有两个配位点氧原子，不仅能以多种配位模式 (图 1.1) 与金属离子配位，还可与多金属离子组合形成多核构筑单元，进而合成各种新颖结构的配位聚合物。羧酸还可根据去质子化程度不同，提供氢键的给体或受体^[10-12]。

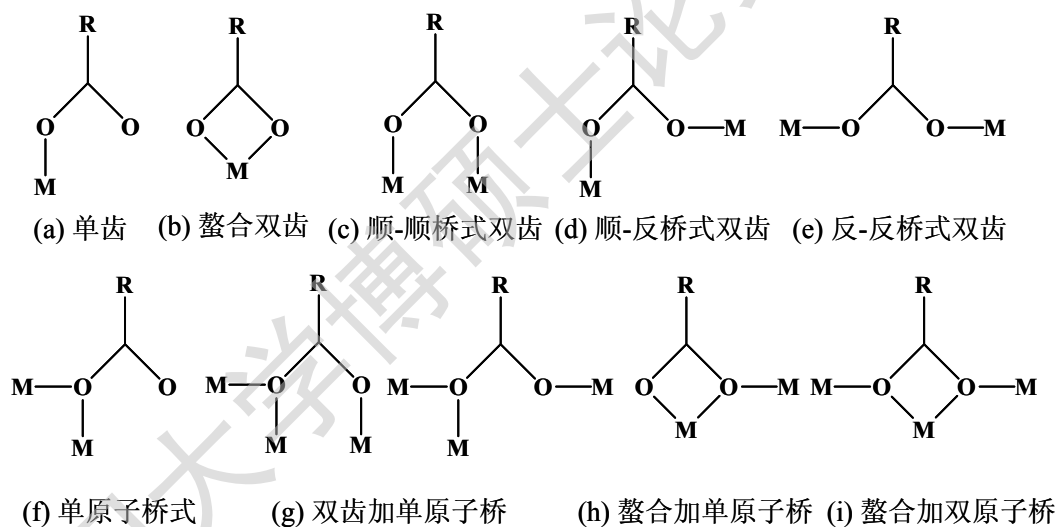


图 1.1 羧基常见的配位模式

含氮配体也是构建配位聚合物中常用的一类配体，典型的如具有一个配位点的吡啶类和两个配位点的 N…N 联吡啶类 (图 1.2)，它们能牢固地与过渡金属与后过渡金属离子结合，形成坚固的超结构^[17-19]，在本论文中所用到的含氮配体作为辅助配体和羧酸配体一起调控配位聚合物的结构。常见的含氮配体还有胺类和含 CN-取代基的配体。

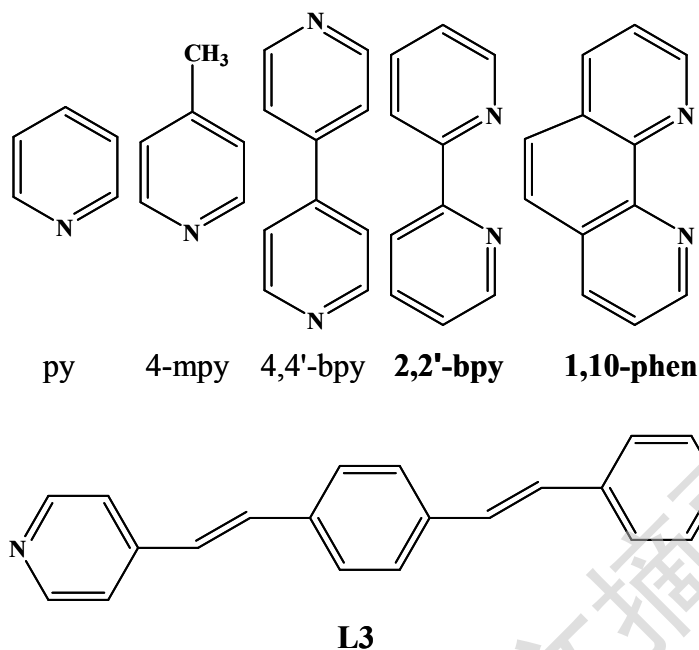


图 1.2 常见的含氮配体 (加粗字体的配体为本论文中所用到的配体)

芳香族羧酸类配体及吡啶类配体还可以通过芳香环间电子云的吸引形成的 π - π 堆积作用，提供合成复杂结构配位聚合物的驱动力。

1.3.3 温度调控

反应温度是各反应条件中需要考虑的一个十分重要的因素，若反应温度过低，则达不到反应动力学的要求，金属离子和配体不能配位；若反应温度过高，则可能会破坏生成的骨架结构。况且，在不同温度下，配体的配位方式可能不同，从而生成的骨架结构就不同。在高温条件下羧基是以多齿配位的，易形成稳定而致密的多维结构。在高温条件下，容易形成多羟基桥联或者氧离子桥联，从而导致结构的多样性^[20]。

我们课题组在温度调控方面也做了一些工作^[13]，如钴离子和 5-叔丁基间苯二甲酸及 2, 2'-联吡啶在不同温度下反应得到两个结构不同的配位聚合物 (图 1.3)，另外钴离子和 5-叔丁基间苯二甲酸及 1, 10-菲啰啉，锌离子和 5-叔丁基间苯二甲酸及 1, 10-菲啰啉均在不同温度下反应也同样得到不同结构的配位聚合物。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库